



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11219713 A**(43) Date of publication of application: **10 . 08 . 99**

(51) Int. Cl.

H01M 8/02
H01M 8/10
(21) Application number: **10032352**(22) Date of filing: **30 . 01 . 98**(71) Applicant: **NISSHIN STEEL CO LTD**
(72) Inventor: **FUKUI YASUSHI**
MATSUNO MASANORI
ARIYOSHI YASUMI
SAITO MINORU
(54) **SEPARATOR FOR LOW-TEMPERATURE FUEL CELL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain good corrosion resistance, good conductivity and low contact resistance even under the strong acid environment by using a stainless steel as a base material, and forming a cover layer made of one or two or more kinds of silicon carbide, boron carbide and titanium carbide on its surface.

SOLUTION: The surface of a stainless steel base material is covered with a conductive ceramic mainly made of a

carbide. One or two or more kinds of silicon carbide(SiC), boron carbide (B_4C or $B_{12}C_3$) and titanium carbide(TiC) are combined as the carbide. The compositions of these carbides are identified by the diffraction method, they are not limited to the strict stoichiometric compositions expressed by chemical formulae, and the composition range has some width. These carbides contain inevitable impurities mingled during the generation process. One or two kinds of nitrogen and oxygen of 10 mass % or below are contained in the carbide cover layer to improve the conductivity of the cover layer itself.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-219713

(43)公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 8/02
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
8/10

B

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平10-32352

(22)出願日 平成10年(1998) 1月30日

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72)発明者 福居 康

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所表面処理研究部内

(72)発明者 松野 雅典

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所表面処理研究部内

(72)発明者 有吉 康実

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
会社技術研究所表面処理研究部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低温型燃料電池用セパレータ

(57)【要約】

【課題】 良好な耐酸性および導電性を有し、かつ接触抵抗の低い低温型燃料電池用金属製セパレータを得る。

【解決手段】 耐酸性に優れた良導体であるステンレス鋼を基材として、その表面に耐酸性に優れ、かつ接触抵抗の低い炭化物系の導電性セラミックスを被覆することにより、プレス成形等の可能な金属製セパレータを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ステンレス鋼を基材とし、その表面に炭化珪素、炭化硼素および炭化チタンの1種または2種以上からなる被覆層を形成したことを特徴とする低温型燃料電池用セパレータ。

【請求項2】被覆層がさらに窒素および酸素の1種または2種を10質量%以下含有することを特徴とする請求項1記載の低温型燃料電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質型燃料電池等の低温で作動する燃料電池の金属セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質型燃料電池は、プロトン導電性を示す高分子樹脂膜を電解質とする燃料電池であり、将来のクリーン・エネルギー源として注目を浴びている。本燃料電池は各部材が固体材料で構成されており、かつ室温での低温作動も可能なため起動・停止が容易であり、メンテナンス性に優れるのみならず、高電流密度、高出力密度が得られるので、これらの長所を活かしたコンパクトな可搬電源、特に自動車用電源としての開発が進められている。

【0003】本燃料電池の単一のセルは、高分子電解質膜の両面にそれぞれ燃料極および空気（酸素）極を接合したものであり、その両側にガasketを介してセパレータが配設される。セパレータには通常グラファイト

（黒鉛）板が用いられており、その電極側の面には燃料もしくは空気の流路が形成され、その逆の面またはその内部には冷却水の流路が設けられている。これらの燃料電池セルおよびセパレータにより単一の燃料電池のユニットが形成されるが、燃料電池は単一のセル当たりの起電力が低いので、通常は複数のユニットの積層体（スタック）として用いられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】積層体の燃料電池の場合には、多数のセパレータを介して電力が取り出されるため、セパレータ自体による電圧降下およびそれに伴うジュール熱の発生が大きな問題となり、セパレータ材料の特性としては、良導電性かつ低接触抵抗が要求される。また、固体高分子電解質型燃料電池の空気極側はpHが2～3の強酸性雰囲気であり、セパレータ材料には耐食性も要求される。これらの諸特性を満足する材料として、従来より上述のグラファイトが用いられてきたが、この材料には以下に記す問題があった。

【0005】グラファイト製セパレータは、その素材費自体が高価であるのみならず、燃料ガスの流路等を切削加工により形成するため加工費も高く、かつ生産性も低い。また、グラファイトは材質的に脆く、機械的衝撃に弱いので、可搬電源として使用する場合には注意が必要

である。そこで、これらの欠点を解消することを目的として、特開平8-180883号公報では、金属板にプレス加工やパンチング加工を施してセパレータを作成することが提案されている。

【0006】金属材料は良導電体であるので、セパレータに用いる場合には、強酸性雰囲気下での耐食性および接触抵抗が問題となる。これらの両特性を満足する金属としては、AuやPt等の貴金属があるが、これらは非常に高価な材料であり、セパレータに用いることはコスト的に困難である。強酸の溶液中で良好な耐食性を示す実用的な金属材料としては、ステンレス鋼をはじめとする各種の耐酸性材料がある。しかし、これらの材料は、酸性環境下においてその表面に絶縁体である不動態皮膜が強固に生成するために、接触抵抗が高くなるという問題があった。

【0007】本発明は、かかる問題点を解消するために案出されたものであり、炭化物、炭酸化物、炭窒化物、炭窒酸化物等の導電性セラミックスをステンレス鋼基材の表面に被覆することにより、強酸性環境下において良好な耐食性、良導電性および低接触抵抗を示す金属製セパレータを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明においては、上述の問題点を解決するために、ステンレス鋼を基材とし、その表面に炭化珪素、炭化硼素および炭化チタンの1種または2種以上からなる被覆層を形成したことを特徴とする低温型燃料電池用セパレータが提供される。また、本発明においては、ステンレス鋼基材の被覆層がさらに窒素および酸素の1種または2種を10質量%以下含有することを特徴とする低温型燃料電池用セパレータが提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における低温型燃料電池用セパレータは、ステンレス鋼基材の表面を、主として炭化物からなる導電性セラミックスにより被覆したものである。炭化物としては炭化珪素（SiC）、炭化硼素（B4CまたはB12C3）および炭化チタン（TiC）の1種または2種以上の組合せが好ましい。なお、これらの炭化物の組成は回折法により同定されるものであり、化学式により示される厳密な量論組成のものに限定されるものではなく、組成範囲に多少の幅を有する。また、これらの炭化物は、生成過程で混入する不可避免の不純物を含むものである。

【0010】これらの炭化物単体およびそれらの組合せの炭化物は、いずれも良好な導電性を有するものであり、かつ、耐酸性が高くて強酸環境下で殆ど溶解しない。また、これらの炭化物は強酸性環境下において、いずれもその表面に高抵抗の酸化皮膜が形成されず、低接触抵抗を保持するので、低温型燃料電池のセパレータ材料に好適である。

10

20

30

40

50

【0011】被覆層自体の導電性を改良するには、上述の炭化物被覆層中に窒素および酸素の1種または2種を含有させる。これらの元素の添加は、被覆層自体の体積抵抗率を低下させるが、10質量%を超えると表面酸化物の形成による接触抵抗の増大が起こるので、その含有量は10質量%以下が好ましい。

【0012】なお、本発明においては、被覆層の膜厚は特に限定するものではないが、 $0.01\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が好ましい。 $0.01\mu\text{m}$ 未満では被覆層が不連続になり易く、基材が一部露出するため接触抵抗が高くなり易い。 $20\mu\text{m}$ を超えると、被覆層が硬いため、プレス加工や曲げ加工等の際に被覆層内に高い応力が発生し、被覆層の剥離が発生し易くなる。

【0013】本発明のセパレータの基材には、耐酸性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼もしくはオーステナイト・フェライト二相系ステンレス鋼を使用する。セパレータ材料の要求特性として、酸化性の酸のみならず非酸化性の酸に対する耐食性も要求されるので、Crに加えてNiを添加することにより耐酸性を向上したステンレス鋼を基材とする。本発明のセパレータの場合、基

材として耐酸性に優れたステンレス鋼を使用するため、被覆層中にピンホールやクラック等の欠陥が存在しても、十分な耐食性を有する。

【0014】本発明において、セパレータの基材として使用可能なオーステナイト系ステンレス鋼は、Cr:14~35質量%（以下%は全て質量%）で、Ni:5~60%のものである。例えば、C:0.008~0.2%、Si:0.05~5.0%、Mn:0.1~5.0%、Ni:5.0~60%、Cr:14~35%、残部Feおよび不可避的不純物からなるものが使用される。また、使用可能なオーステナイト・フェライト系ステンレス鋼は、Cr:17~35%で、Ni:2~60%のものである。例えば、C:0.008~0.2%、Si:0.05~5.0%、Mn:0.1~5.0%、Ni:2.0~60%、Cr:17~35%、残部Feおよび不可避的不純物からなるものが使用される。

【0015】基材のステンレス鋼のCr濃度が、それぞれ上記の範囲の下限未満では、酸化性の酸に対する耐食性が十分ではない。また、Cr濃度が35%を超えると、ステンレス鋼の変形抵抗が増大し、プレス成形等の加工が困難になる。Ni濃度がそれぞれ上記の範囲の下限未満では、非酸化性の酸に対する耐食性が十分ではなく、Ni濃度が60%を超えると耐酸性向上の効果が飽和し、それ以上の添加はコストの上昇を招く。

【0016】燃料電池の電流密度を増加し、出力密度を増大させると、空気極側雰囲気のpHの低下が起こるため、高出力の低温型燃料電池のセパレータ材料では、さ*

*らに耐酸性を向上させる必要がある。この場合、ステンレス鋼基材にさらにMo、CuおよびNの1種または2種以上を添加することが好ましい。具体的には、Mo:0.2~7%、Cu:0.1~5%、N:0.02~0.5%の1種または2種以上を添加する。いずれも、上記の範囲の下限値未満では添加の効果が十分ではなく、上限値を超えて添加しても添加の効果が飽和する。

【0017】本発明のセラミックス被覆層は、各種の物理蒸着法、熱CVDやプラズマCVD等の方法により形成される。物理蒸着法では、スパッタ蒸着法やイオンプレーティング法が好適である。

【0018】

【実施例】表1に示した組成のステンレス鋼を基材として、スパッタ蒸着法により各種の炭化物、炭酸化物、炭窒化物、炭窒酸化物被覆層を形成した。ターゲットとして、単一の炭化物被覆の場合にはその炭化物のターゲットを使用し、混合炭化物被覆の場合には、炭化珪素、炭化硼素および炭化チタンを所定の割合で混在させたターゲットを使用した。なお、被覆層の面内の組成的な均一性を向上させるために、蒸着中は基材のステンレス鋼を回転させた。被覆層の膜厚は、いずれも $0.5\mu\text{m}$ である。放電ガスにはArを使用した。被覆層の炭素が組成的に不足する場合には、スパッタ室内に反応性ガスとしてアセチレンガスを少量導入した。被覆層中に窒素および酸素の1種または2種を含有させる場合には、反応性ガスとして酸素および窒素の1種または2種を適宜導入した。

【0019】

【表1】

| 鋼種 | 成分（質量%、残部はFeおよび不純物） | | | | | | | |
|----|---------------------|------|------|------|------|-----|------|------|
| | C | Si | Mn | Ni | Cr | Mo | Cu | N |
| A | 0.05 | 0.57 | 0.91 | 8.9 | 18.5 | — | — | — |
| B | 0.02 | 0.48 | 0.55 | 25.3 | 24.5 | 5.1 | 0.52 | 0.15 |
| C | 0.01 | 0.88 | 0.66 | 6.1 | 24.8 | 3.0 | 0.45 | 0.13 |

鋼種A：オーステナイト系
鋼種B：オーステナイト系
鋼種C：オーステナイト・フェライト2相系

【0020】得られた各種の被覆材について、接触抵抗および耐酸性について調査した結果を表2に示す。接触抵抗は、酸溶液に浸せきする前の各種被覆材表面に、荷重 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ でカーボン電極材を接触させ、両者の間の接触抵抗を測定した。各種被覆材の耐酸性は、 90°C でpH2の硫酸水溶液中での腐食減量により評価した。なお、表2には比較材として基材ステンレス鋼自体、および基材鋼種Bにそれぞれ $5\mu\text{m}$ のNi、CuおよびCrめっきを施した材料について同様な測定を行なった結果も併せて示してある。

【0021】

【表2】

| 区分 | 被覆層 | 鋼種 | 接触抵抗 ($m\Omega/cm^2$) | 腐食減量 ($mg/m^2 \cdot h$) |
|-------------|-------------------------|----|----------------------------|------------------------------|
| 実 施 例 | S i C | A | 23 | 0.92 |
| | | B | 25 | 0.12 |
| | | C | 21 | 0.12 |
| | B 4 C | A | 16 | 0.89 |
| | | B | 20 | 0.19 |
| | | C | 18 | 0.10 |
| | T i C | A | 7 | 0.95 |
| | | B | 8 | 0.11 |
| | | C | 8 | 0.15 |
| | SiC-5.2%B4C | B | 16 | 0.13 |
| | SiC-28%B4C | B | 12 | 0.15 |
| | SiC-18%TiC | B | 9 | 0.10 |
| | B4C-16%TiC | B | 8 | 0.20 |
| | SiC-7.4%B4C-10%TiC | B | 8 | 0.11 |
| | SiC-0.01%N | B | 6 | 0.13 |
| | SiC-0.2%N | B | 5 | 0.09 |
| | SiC-3.2%N | B | 5 | 0.11 |
| | SiC-0.6%O | B | 10 | 0.15 |
| | SiC-0.01%N-0.05%O | B | 9 | 0.19 |
| | SiC-0.8%N-0.9%O | B | 6 | 0.17 |
| | SiC-1.3%N-1.0%O | B | 5 | 0.17 |
| | B4C-0.6%N | B | 10 | 0.16 |
| | TiC-10%N | B | 5 | 0.11 |
| | SiC-4.6%B4C-0.2%N | B | 6 | 0.15 |
| | SiC-12%TiC-0.7%N | B | 6 | 0.16 |
| | SiC-11%TiC-2.0%N | B | 5 | 0.12 |
| | B4C-18%TiC-2.2%N | B | 4 | 0.12 |
| | SiC-4.5%B4C-0.2%N-0.1%O | B | 4 | 0.13 |
| 比 較 例 | ステンレス鋼 | A | 307 | 0.90 |
| | | B | 279 | 0.11 |
| | | C | 288 | 0.12 |
| | Niめっき | B | 26 | 170 |
| | Cuめっき | B | 120 | 98 |
| | Crめっき | B | 36 | 2.5 |

【0022】表2の結果より明らかな様に、炭化物系のセラミックス被覆を施したステンレス鋼は、いずれも接触抵抗が低く、かつ耐酸性も良好である。被覆層に窒素および/または酸素を含有させた場合には、接触抵抗が低くなっているが、これはCよりも電子の多い窒素および/または酸素を加えたことにより電化密度が増加し、被覆層自体の体積抵抗率が低下することに関係するものと考えられる。基材のステンレス鋼の場合には、接触抵抗が高いためそのままではセパレータ材料として不適である。Niめっき材およびCrめっき材は、接触抵抗は*

*低い耐酸性が悪く、Cuめっき材は接触抵抗および耐酸性のいずれも悪いため、いずれもセパレータ材料として使用できない。

【0023】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明のセパレータは、良好な耐酸性、導電性および低接触抵抗を示すとともに、プレス加工等により容易に成形加工が可能のため、低温型燃料電池の製造コストを低減可能であり、かつ金属製のため、可搬電源としての使用時の安全性に優れたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 実

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社
会社技術研究所表面処理研究部内